

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-136694

(43)Date of publication of application : 30.05.1995

(51)Int.Cl.

C02F 11/02

C02F 3/34

(21)Application number : 05-308598

(71)Applicant : EBARA RES CO LTD

EBARA CORP

(22)Date of filing : 16.11.1993

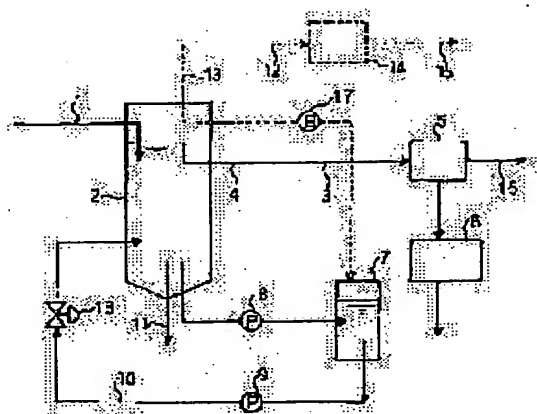
(72)Inventor : TOYA TAISUKE

(54) PRESSURIZED HYDROGEN FERMENTATION PROCESS FOR ORGANIC WASTE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a pressurized hydrogen fermentation process which produces hydrogen at high speed and efficiency and simultaneously converts carbon dioxide into free carbon.

CONSTITUTION: In the hydrogen fermentation of organic waste 1, a fermenter is divided into two stages of atmospheric fermentation 2 and pressurized fermentation 7. The fermentation liquid of an atmospheric fermenter 2 is continuously circulated 8, 10 to a pressurized fermenter 1 controlling the pressure to promote the hydrogen fermentation 17, 18 for the application to organic waste. In the course of the fermentation, the fermentation liquid is preferably controlled at pH4.0-6.0 and oxidation-reduction potential at -100 to -200mV.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-136694

(43)公開日 平成7年(1995)5月30日

(51) Int.Cl.⁵

C O 2 F 11/02
3/34

識別記号

ZAB
101 A

厅内整理番号

7446-4D

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平5-308598

(22)出願日 平成5年(1993)11月16日

(71)出題人 000140100

株式会社荏原総合研究所

神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号

(71)出願人 000000239

株式会社荏原製作所

東京都大田区羽田旭町11番1号

(72) 發明者 遠矢 泰典

東京都港区港南1丁目6番27号 荏原イン
フィルコ株式会社内

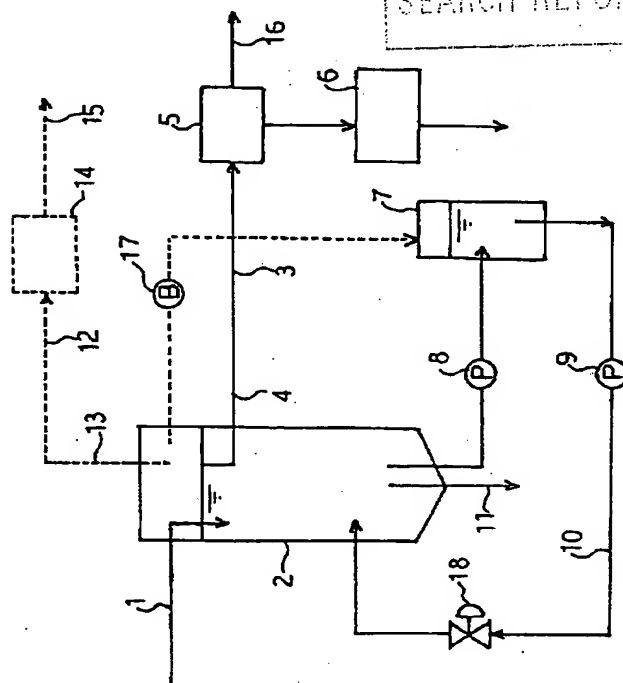
(74)代理人 弁理士 吉嶺 桂 (外1名)

(54) 【発明の名称】 有機性廃棄物の加圧水素発酵法

(57) 【要約】

【目的】 クリーンエネルギーである水素を高速、高効率で生産すると同時に炭酸ガスも生物還元により遊離の炭素とする加圧水素発酵法を提供する。

【構成】 有機性廃棄物 1 を水素発酵させるにあたり、前記水素発酵は、発酵槽を常圧発酵 2 と加圧発酵 7 の 2 段に分割し、加圧条件下にある加圧発酵槽 1 に常圧発酵槽 2 の発酵液を連続的に循環 8、10 することにより水素発酵が遅延なく進行する加圧条件に調整 17、18 しながら発酵させる有機性廃棄物の加圧水素発酵法としたものであり、前記発酵液は pH を 4.0～6.0、酸化還元電位を -100～-200mV に制御しながら発酵させるのがよい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機性廃棄物を水素発酵させるにあたり、前記水素発酵における発酵液を、液の静圧が加圧条件となるように制御しながら発酵させることを特徴とする有機性廃棄物の加圧水素発酵法。

【請求項2】 有機性廃棄物を水素発酵させるにあたり、前記水素発酵は、発酵槽を常圧発酵と加圧発酵の2段に分割し、加圧条件下にある加圧発酵槽に常圧発酵槽の発酵液を連続的に循環することにより水素発酵が遅退なく進行する加圧条件に調整しながら発酵させることを特徴とする有機性廃棄物の加圧水素発酵法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

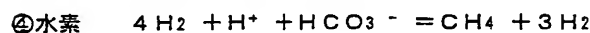
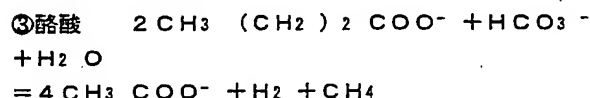
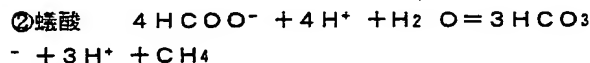
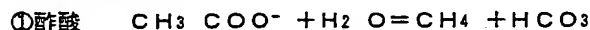
【産業上の利用分野】本発明は、有機性廃棄物の生物学的処理法に係り、特に、し尿、下水汚泥及び濃厚有機性廃水等の有機物を濃厚に含む各種汚泥の加圧水素発酵法に関する。

【0002】

【従来の技術】し尿、下水汚泥及び／又は有機物を濃厚に含む各種汚泥の処理に、処理コストが安いこと、運搬管理が容易なこと、及び有機物の分解安定化と同時にこれらの有機物をエネルギー物質であるメタンに生物変換できることなどの利点が評価され、メタン発酵法が採用されてきた。

【0003】従来のメタン発酵法には、高温メタン発酵法、中温メタン発酵法及び比較的最近の技術として上向流式スラッジブランケット型メタン発酵法（UASB法）等があり、此等の処理技術は、共通して固形物の液化、酸発酵（低級カルボン酸の生成）及びメタン生成による3段階の生物学的な継起反応により汚濁性有機物を分解・低分子化し、最終的にエネルギー物質であるメタンと炭酸ガスに変換し、メタン発酵消化液は通常の好気性処理により残存する有機物を微生物学的に酸化・安定化して公共用水域に放流する技術である。

【0004】この処理技術の中核は、各種の汚泥中に野性的に生息している、例えば、メタノコッカス（Methanococcus）、メタノスリックス（Methanothrix）、メタノザルシナ（Methanosarcina）、メタノプレビクター（Methanobrevibacter）などの脂肪酸酸化性メタン細菌、水素酸化性メタン細菌などの所謂メタン生成細菌によるメタン生成生物反応であり、次の反応式によりメタンが生成される。



○

【0005】前記したように、メタン発酵法は省エネルギー的な処理技術であるだけでなく、メタンというエネルギー物質を生産できるために、濃厚有機性廃棄物、例えばし尿、下水汚泥処理に広く採用されている。しかしながら、メタン発酵法は、発生するメタンガスが未利用のまま大気中に放出されることにより地球の温暖化を助長し、さらに厄介なことにはメタンをエネルギー源として燃焼しても地球温暖化の元凶である炭酸ガスに変換し、温暖化をさらに助長することになる。

【0006】また、地球環境保全に関連して、厳密な意味での炭酸ガス問題を解決する技術は未だ得られていない。このように従来のメタン発酵法は必ずしも、地球に優しい処理技術であるとは言えない。以上の事実より、ここ数年来、地球環境保全或いは改善に貢献できる新しい有機性廃棄物の処理技術、特に従来技術としてのメタン発酵法に取って変わるべき新しい処理技術の研究、開発が急務となっており、その確立が社会的に強く要望されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術、特にメタン発酵法の前記の宿命的な欠陥を改善し、クリーンエネルギーである水素を高速、高効率で生産する事ができるだけでなく、生物学的に変換、生成された炭酸ガスをも生物還元により遊離の炭素とすることが出来る加圧水素発酵法を提供することを課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明では、有機性廃棄物を水素発酵させるにあたり、前記水素発酵における発酵液を、液の静圧が加圧条件となるように制御しながら発酵させることとした有機性廃棄物の加圧水素発酵法としたものである。前記加圧条件とは、圧力を $1\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上とすることをいう。

【0009】また、本発明では、有機性廃棄物を水素発酵させるにあたり、前記水素発酵は、発酵槽を常圧発酵と加圧発酵の2段に分割し、加圧条件下にある加圧発酵槽に常圧発酵槽の発酵液を連続的に循環することにより水素発酵が遅退なく進行する加圧条件に調整しながら発酵させることによる有機性廃棄物の加圧水素発酵法としたものである。

【0010】上記のように、本発明では、大容量の水素発酵槽を加圧条件とすることは実質的に困難であるために、発酵槽を

① 常圧発酵と加圧発酵

② 加圧発酵と常圧発酵

の2段の分割した発酵形式を採用し、加圧条件下にある加圧発酵槽に常圧発酵槽の発酵液を連続的及び／又は必要に応じて循環することにより水素発酵が遅退なく進行する加圧条件に調整しながら発酵させると、処理の対象

となる有機性廃棄物の全量が一定の加圧条件に曝される事になり、水素生産が順調に行なわれる。

【0011】さらに、上記のし尿や下水汚泥中には水素生産菌だけでなく、例外なくメタン生成菌が生息している。しかし、水素生産菌とメタン生成菌は増殖する好適なpH範囲に可成りの差があり、クロストリジウム属(Clostridium)その他の水素生産菌はpH4.0~6.0の領域の比較的酸性側において順調に増殖するが、これに対してメタン生成菌は弱アルカリ側の領域を好んで生息しており、通常pH7.0~8.0の範囲で正常な機能を発揮する。

【0012】本発明においては、この両種の細菌の至適pH範囲が中性域を挿んで酸性、アルカリ性にそれぞれ偏差していることを利用し、本発明において主役を演ずる水素生産菌が発酵過程において常に優占種となるように常圧・加圧槽とも水素発酵槽内の発酵液のpHを連続的に4.0~6.0に制御しながら発酵させ、確実に水素発酵が進行するように配慮することが良い。また、水素生産菌とメタン生成菌にはそれぞれ増殖するに適した酸化還元電位があり、両者には可成りの格差があるので、この格差を微生物選択の手段として有効に利用し、前記したように水素発酵槽に意識的に大気を導入して水素生産菌が生息するに適した酸化還元電位に人為的に制御することにより、有機性廃棄物の水素発酵がメタン発酵に優先して進行するように調整すると良い。

【0013】即ち、濃厚な有機性廃棄物を嫌気的条件下で発酵させると、通常絶対嫌気的な環境となり、発酵液の酸化還元電位はメタン細菌にとって好適な-300~-450mVとなる傾向が強く、本発明には負の要因となるメタン細菌が水素生産菌に優先して系内で増殖し、本発明の目的を達成するのに致命的な障害となる。前記の水素生産菌類は絶対嫌気性の環境条件よりも寧ろ通性嫌気性の、所謂、微嫌気的環境条件を好むので、本発明では水素発酵槽に若干量の空気を送入し、発酵液の酸化還元電位が-100~-200mVの微嫌気条件となるように制御しながら発酵させれば、より安定した水素発酵を進行させることができる。

【0014】上記の本発明の加圧水素発酵の条件である、加圧発酵槽の圧力設定の他、常圧発酵槽、加圧発酵槽のpHの設定、発酵液の酸化還元電位の設定、は全てセンサーにより、それぞれ圧力、pH及び酸化還元電位を感知し、感知結果を動力源に伝達することにより自動的に制御されるように配慮すれば良い。上記のように、本発明は、主要な処理対象であるし尿や下水汚泥に野性的に生息している水素生産菌群に加圧という特殊なストレスを与えることにより、水素生産の代謝経路を制御し、地球温暖化の原因物質である炭酸ガスを生物還元によって非結晶性の炭素と酸素(原子状の活性酸素で別の物質に取り込まれる)に分離し、これを生物反応系外に取り去ることにより炭酸ガス問題を根本的に解決する革

新的、画期的な水素発酵法である。

【0015】次に本発明を詳細に説明する。本発明による加圧水素発酵法では、メタン発酵に優先して水素発酵が進行する結果として、発酵槽の液相において水素の平衡濃度が上昇し、当然、閉鎖系の発酵槽気相部の水素分圧が上昇する。水素生産菌による有機性廃棄物の水素発酵は、その生物反応の標準自由エネルギーが正の値となる吸エルゴン反応であり、本来的に水素生成の生物反応は正の方向には進みにくい。

【0016】この反応を正の方向に順調に進行させるためには、水素発酵の生産物である水素を、混合培養系において、他の生物反応を継起的に進行せしめることにより、全体の生物反応系として標準自由エネルギーが負の値となる発エルゴン反応に変換するか或いは液相、気相中の水素を強制的に反応系外に取り出し、実質的に発エルゴン反応と同等の効果が得られるように操作しなければならない。然しながら、本発明において主役を演ずる、例えばクロストリジウム(Clostridium)などの水素生産菌は人為的な加圧条件下であっても、また自然に作り出される陽圧条件下であっても、適当な馴致期間を与えれば水素生成反応は吸エルゴン反応ながら正の方向に進行することが酪酸やアセトン生産の分野で知られている。

【0017】また、白蟻腸管系に寄生している水素生産菌は腸内が各種のガスの発生により可成りの陽圧条件にありながら、木質成分を食して大量の水素を円滑に生産し、同時に他の細菌類のエネルギー源となる低級脂肪酸類を生産することが知られている。白蟻腸管系にはメタン生成菌も寄生しているが、白蟻の腸管から外部に排出されるガスの中では水素ガスの発生量が最も多く、メタンガスの発生量がこれに次いでいる。

【0018】本発明においても、発生した水素を減圧発酵或いはガス分離膜により生物反応系外に取り出し発エルゴン反応に変換するという操作を加えなくても、加圧条件下で若干の馴致期間を与えることにより大量の水素を生産できるだけでなく、好ましい酸化還元電位条件及び発酵液のpH条件を設定し、水素生産菌により炭酸ガスを生物還元し、地球温暖化の元凶である炭酸ガスを非結晶性の炭素にまで分解する作用効果を誘起せしめることを可能としている。

【0019】加圧水素発酵を行なうには水素発酵槽全体を加圧する方法をとっても良いが、通常、発酵槽の容積が過大であるために莫大なエネルギーを必要とする。従って、本発明では、常圧発酵槽と加圧発酵槽の2槽を設け、常圧発酵槽の発酵液を比較的小容量の加圧発酵槽に連続的或いは間歇的に流入させ、あるいは循環することにより発酵液の全量を加圧条件としたと同等の効果に限りなく近似させている。このような方法を選択することにより1槽式の加圧水素発酵法に比べて加圧の為のプロワー動力を著しく節減して、同等の効果をあげることが

できる。 —

【0020】なお、加圧発酵方式には、前記したように前段常圧発酵と後段加圧発酵の配列方式及び前段加圧発酵と後段常圧発酵の配列方式の2種類の方式が考えられるが、前者の方式は難分解性物質を可成り濃厚に含む有機性廃棄物の水素発酵に適しており、後者の方式は易分解性の有機性廃棄物の水素発酵に適している。また、本発明の重要な条件の一つである発酵液の酸化還元電位の調整は、反応系内に大気を圧入することによって達成される。

【0021】空気を圧入する箇所は常圧発酵槽、加圧発酵槽或いは発酵液循環経路の何れを選択しても良いが、全体の反応系、特に気相部分の圧変動を最小限に抑えるために常圧発酵槽の液相部分にブローで送気することが好ましい。また、その他の箇所に圧入して酸化還元電位を制御しても良い。本発明では、前記したように水素発酵槽に酸化還元電位の検知センサーを設置し、これを空気圧入用のブローと連動させることにより送入空気量を調整し、これにより生物反応系の酸化還元電位を水素発酵が確実に進行する範囲-100~-200mVとなるように制御する機構を設けている。

【0022】本発明の目的を確実に遂行するもう一つの条件としての、発酵液のpHを水素生産菌の増殖に適した4.0~6.0の範囲に連続的に制御する手段及び方法であるが、これらは特定の方法に限定する必要はなく、常用されるpH調整の何れを採用しても本発明を妨げるものではない。ただし、pH調整の精度を上げるために水素発酵槽にpH検知センサーを設置し、これを酸注入ポンプと連動させる機構を設けることが好ましい。本発明の加圧水素発酵法の最終処理液は常圧発酵槽から発酵液として槽外に取り出される。

【0023】この発酵液には、加圧発酵、酸化還元電位の制御及びpH制御の条件を設定することにより水素生産菌の通常の代謝経路を変換せしめ、その結果として炭酸ガスから生物学的な還元反応により分離された非結晶性の炭素粒が多量に含まれている。従って、本発明では、発酵液から炭素粒を回収するために、通常、発酵液を遠心分離器にかけ、発酵液中に残留する未消化物とともに発酵液から分離する方法がとられるが、炭素分離器としては遠心分離器に限定されるものではなく、例えば液体サイクロンなどを適用してもよい。

【0024】ただし、液体サイクロンを適用した場合には、回収すべき炭素粒は脱離液側に移行するので、その後の炭素分離工程は遠心分離器を採用した場合とは自ずから異なった工程となる。本発明において、分離された

炭素粒は発酵液だけでなく、常圧発酵槽から系外に取り出される消化汚泥中にも含まれる。従って、トータルプロセスとしての炭素粒の回収は、脱水された消化汚泥と遠心分離器により分離された炭素粒を含む固形物を混合し、還元燃焼することにより固形物から回収される炭素粒を含めて回収することが好ましい。

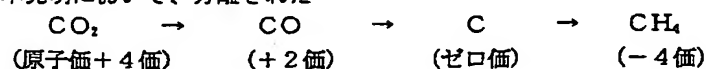
【0025】

【作用】本発明の対象となるし尿、下水汚泥等の有機性廃棄物が嫌気性の条件下に放置されると自然発生的に野性菌としてのメタン生成菌、水素生産菌（当然、その他の微生物類も）が増殖してくる。此等の細菌類が通常嫌気的条件下に置かれると有機物を起源として水素生産菌は水素を生産し、メタン生成菌は低級脂肪酸及び水素を資化してメタンを生成する。

【0026】然し、此等の混合培養系を加圧し、酸化還元電位、pHを適当に設定すると多くのメタン生成菌は選択されて増殖阻害を受けて死滅するか或いは反応系外に洗流され、この混合培養系においては水素生産菌が優占種となり、発生ガスとしてメタンはほとんど検出されず、水素とごく微量の炭酸ガスが発生する。通常、この条件の水素発酵では水素発生量と炭酸ガス発生量はほぼ等量か水素が若干多いのが正常であるが、前記の条件を与えて発酵させると炭酸ガスの発生は極端に減少し、化学量論的にバランスが合わなくなる。

【0027】この実験的事実を各種の研究手法を用いて追求したところ、本来ならば炭酸ガス中の結合炭素として反応系外に持ち出される炭素が、発酵液中に非結晶性の炭素として存在していることが確認された。これまでに、多くの先達によって研究され、通説となっている水素生産菌による水素生産の代謝経路及びメタン生成菌によるメタン生産の代謝経路では炭酸ガスが生物学的に還元されて炭素が遊離する反応は現時点において未解明であり、その前身である一酸化炭素の存在すら知られていない。

【0028】然しながら、嫌気性発酵の条件を前記のように設定すると、実験的には確実に発酵液中に炭酸ガス還元によると考えられる炭素粒が存在している。この事実の説明をもとに、一応の理論づけをすると次の通りとなり、不完全ながら整合性が認められる。水素生産菌或いはメタン生成菌により最終的には水素或いはメタンが生成される過程において、有機物の還元分解により生成される炭酸ガスが生物の機能により炭素として遊離されるものとすれば、炭素は炭酸ガスの還元経路において次の位置になければならない。



還元方向

【0029】メタン発酵に関する研究分野では、多くの先人によって炭酸ガス資化の代謝経路がほぼ解明されて

おり、この分野では定説となっているが、炭酸ガスを起源としてメタンが生成される中間過程において遊離の炭素或いは一酸化炭素の存在は確認されていない。ところが、1988～1990年に、地球化学の研究者である小山忠四郎（湖沼ガス代謝（水と環境対策への基礎と応用）、pp. 199～222、水資源・環境学会叢書2、成分堂（1991））は湖沼堆積物における微生物活動とそのガス代謝を集中的に研究している過程で、炭酸ガスの生物還元によりメタンが生成する中間過程で確実に一酸化炭素が生成されることを確認している。 10

【0030】また、1982年に Zimmerman and Greenberg (Science Vol. 218, pp. 563～565, November 5 (1982)) は、生物学の研究分野において白蟻腸管系に共生している微生物のガス生産量について詳細な実験・調査を行ない次のような結論を得ている。

(1) 白蟻腸管系微生物は木質系物質を摂取し、代謝産物として炭酸ガス、一酸化炭素、メタン及び水素を生産する。

(2) 白蟻が生産する水素量は、通常メタンガス量よりも多く、また、一酸化炭素量も物質代謝に関連して無視できないほど多量であり、メタン量、水素量の10～20%の多きに達する。 20

【0031】(3) これら代謝ガスの量的関係から推論すると、メタン発酵に関する研究分野では全くその存在すら知られていなかった一酸化炭素は、単にメタン生成菌によるメタン生成の中間代謝物だけでなく、水素生産菌が水素を生成する過程において同時に一酸化炭素を生産するものと考えられる。

これらの文献には、共に酸化炭素の存在は認めているが、遊離炭素の存在如何については全く記載されていない。

【0032】然しながら、嫌気的環境下の自然界において、また、生態系或いは生体系において、メタン発酵によりメタンが生成される以前に水素生産菌などの微生物類によって大量の水素が生成されること、大量の一酸化炭素の存在が確認されていること、この一酸化炭素は水素生産菌の代謝に依存するものと、水素生産菌が優占種として存在する混合培養系においてなお部分的に共生している比較的低pH域の環境を好み、さらに増殖速度もかなり速いメタン生成菌の代謝の両方に依存しているものと考えられる。

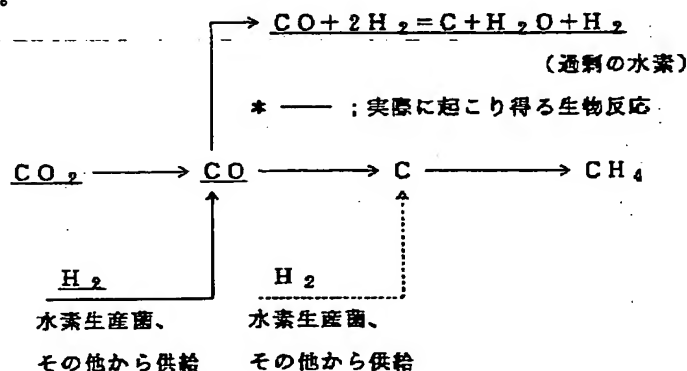
【0033】このような研究成果及び実験結果から判断すると水素生成系及び／又はメタン生成系において部分的に炭酸ガス中の炭素が分離され、大過剰の水素が大気中に大量に放出されることも当然あり得ると解釈することができ、このような解釈は整合性があり、妥当であるものと結論づける事ができる。本発明者の実験によれば、加圧水素発酵法において発酵液中に遊離の炭素が認められるだけでなく、発生ガスとして炭酸ガスとメタンの生成量が格段に少ない。以上、前記の2文献と実験的事実から加圧水素発酵法における炭素の遊離経路を推定すると次の通りである。

炭素遊離の推定経路

(1) 炭酸ガスを起点とした炭素遊離の推定経路

【0034】

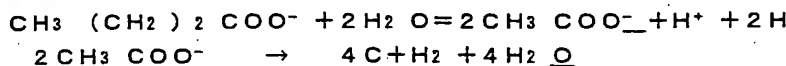
【化1】



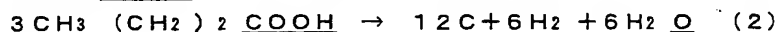
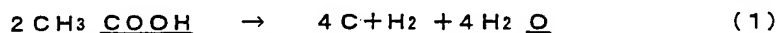
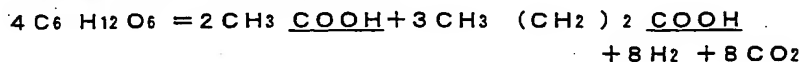
【0035】

(2) 有機物を起点とした炭素遊離反応の推定経路

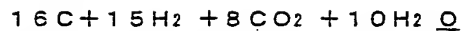
○ 酪酸



○ 有機物（グルコースで代表させる）



(1) + (2)

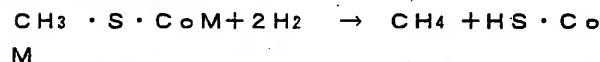


【0036】加圧水素発酵の条件下において、水素生産菌とメタン生成菌は系に加えられたストレスにより代謝制御を受け、水素を大過剰に生産すると共に一酸化炭素を生成するが、この一酸化炭素は水素により還元されて炭素を遊離するものと考えられる。炭素の遊離反応はメタン生成菌の機能によるものではなく水素生成菌による炭酸ガスの水素還元によるものと考えられ、本発明におけるメタン生成菌の役割は一酸化炭素を生成するところまでであり、現実には $C + 2H_2 = CH_4$ のメタン生成反応は起こり得ないと考えられる。

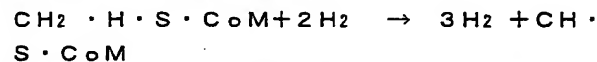
【0037】以上のように、加圧水素発酵（炭素発酵）に具体的に関与する細菌のうち主役を演じているのは水素生産菌であると考えられ、これに補助的にメタン生成菌が関与しているものと考えられる。このように、マクロ的には水素生産菌と炭酸ガス資化性メタン生成菌の共同作用により有機物の分解が起こると共に水素と遊離の炭素が生成されるが、2種の細菌による代謝経路を構築することは、不明な点も多い事もあって容易ではなく、単に複合代謝経路を推定するに過ぎない。

【0038】通常メタン発酵では、メタン化への最終段階を司る補酵素-M (C_o-M) が存在し、この還元によりメタンが生成されるが、加圧発酵でも同様の補酵素が最終的な代謝に関与し、非結晶性で化学的活性のある炭素がこれに結合し、最終的に水素を離脱するものと考えられる。

① メタン発酵



② 加圧発酵（炭素発酵）



水素生産菌とメタン生成菌の共同作用による有機物の分解にはC_oM以外の未知の補酵素が介在するものと考えられるが未確認の部分が多い。

【0039】次に、本発明の他の2つの条件について解説する。周知のように、メタン生成菌は偏性嫌気性細菌の範疇に属し、酸素の存在により決定的な打撃を受けるだけでなく、通常、このような環境条件では生存することができない。従って、これらの細菌が生存し、かつ生活、活動できる酸化還元電位（以下、ORPと略記する）には自ずから限界があり、通常、可成り厳密に-300~-350mVの範囲に制限される。

【0040】し尿、下水汚泥などを嫌気的条件下に放置すると、自然発生的に野性の各種のメタン生成菌が増殖してくるが、その代表的なメタン生成菌には次のような種類のものが認められる。

- ① メタノコッカス (Methanococcus)
- ② メタノサルシナ (Methanosarcina)

- ③ メタノスリックス (Methanotrix)
- ④ メタノブレヴィバクター (Methanobrevibacter)
- ⑤ メタノミクロビウム (Methanomicrobium)
- ⑥ メタノスピリillum (Methanospirillum)
- ⑦ メタノバクテリウム (Methanobacterium)
- ⑧ メタノゲニウム (Methanogenium)

【0041】これらのメタン生成菌は前記のように、

2、3の例外を除けば偏性嫌気性細菌に属し、上記したORPの条件下でないと生息できないか或いは機能が劣化し、かつ増殖速度も低減する。メタン生成菌類は一般的に下記に示すように最適pH条件、最適温度条件においても増殖速度が極めて遅い。

最適pH 7. 8

最適温度 28~33℃

比増殖速度 0. 3~0. 5 day⁻¹

このメタン生成菌の増殖特性は、後述するように本発明方法の課題、目的を安定して達成するには極めて好都合である。

【0042】これに対して、水素生産菌類は通性嫌気性菌の範疇に属し、酸素の存在が必ずしも生存の決定的な障害にならず、酸素があっても、無くても生活し、増殖することができる。従って、当然、生存できるORPの範囲はメタン生成菌よりも正の側に偏差しており、通常-100~-200mVが好適ORPの範囲である。し尿、下水汚泥などの有機性廃棄物に野性的に生息している水素生産菌類は現時点で可成り明確にされ、同定されているが、その主なものを列記すると次の通りである。

また、水素生産菌の特質として強力なセルラーゼを生産する菌が多く、この種の細菌は繊維質を分解して水素を生産する。

【0043】① クロストリヂウム ブチリクム (Clostridium butyricum)

② クロストリヂウム サーモセルム (Clostridium thermocellum)

③ クロストリヂウム ビフェルメンタンス (Clostridium bifermentans)

④ クロストリヂウム スポロゲネス (Clostridium sporogenes)

⑤ クロストリヂウム エアロトレランス (Clostridium aerotolerans)

⑥ ルミノコッカス アルバ (Ruminococcus alba)

⑦ ザルシナ マキシマ (Sarcina maxima) など。

【0044】これらの水素生産菌類は、メタン生成菌と比較すると、対象となる基質により可成りの範囲で変動するが、次に示すような最適条件下における比増殖速度はメタン生成菌よりも通常1桁大きく、連続系におけるケモシュタットにおいても菌の滞留時間が0. 5~3. 0日でも系外の洗流される事はない。

10

20

30

40

50

至適pH範囲・・・5.5～5.8

至適温度・・・25～30℃

比増殖速度・・・5～15 day⁻¹

【0045】このように、メタン生成菌と水素生産菌との間には最適のORPの範囲に大きい格差があるだけでなく、最適pH範囲及び増殖速度の間にも大きい格差があるので、本発明の加圧水素発酵をメタン発酵に優先して、かつ安定して進行させるには有利な条件が具備されているのである。メタン生成細菌の中には、例えばメタノプレビバクター (Methanobrevibacter)、メタノマイ

10

クロビウム (Methanomicrobium) などは比較的低pH範囲でも正常に増殖し、機能を発揮するものもあり、またメタノバクテリウム (Methanobacterium)、メタノザルシナ (Methanosarcina)、メタノスピリラム (Methanospirillum) に属するある種のメタン生成菌は増殖速度が大きく、水素生産菌の増殖速度にほぼ近似している菌種も存在する。

20

【0046】

以上のことから、加圧水素発酵には水素生産菌だけでなく、特定のメタン生成菌も水素生産と炭素の分離にある程度関与していることが理解される。以上より、本発明は地球温暖化の原因物質である炭酸ガスを炭素に変換し、かつ大量の水素を生産することから、地球環境保全及び改善に著しく貢献できる画期的な有機性廃棄物からの水素生産法であると評価される。

【0047】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例1

図1に本発明の方法を実施するための工程図の一例を示す。この実施例では有機性廃棄物として下水処理場から発生する混合汚泥（最初沈殿池汚泥+余剰活性汚泥）を用いて説明する。

30

【0048】まず、図1において、処理対象として下水混合汚泥1を流入管を経由して常圧発酵槽2に導入する。常圧発酵槽2は特殊な発酵槽ではなく、通常、有機性廃棄物のメタン発酵に常用される発酵槽と同種のものである。常圧発酵槽2の容積は特に限定しないが、汚泥の滞留時間として3～5日の容積を有する。これは常圧発酵槽内2の発酵液に水素生産菌がメタン生成菌よりも優占種となるように配慮し、メタン生成菌のうちでも増殖速度の比較的大きい菌種のものだけを残留せしめ、他の菌種は発酵槽から意識的に洗流せしめることを目的としているためである。

40

【0049】嫌気的条件下に放置された下水混合汚泥1のORPは、通常メタン発酵が進行するに適した-350～-450mVの範囲にあり、絶対嫌気性細菌であるメタン生成菌は、発酵槽に投入する以前に既に微弱ながら活動を開始している。従って、常圧発酵槽2で発酵状態にある下水混合汚泥1のORPを通性嫌気性細菌である

50

水素生産菌が活動するのに好適なORPまで上昇させるために、特に図1には記載していないが常圧発酵槽2に大気を圧入し、-100～-200mV、好ましくは-150mV程度に調整する。

【0050】常圧発酵槽2におけるORP値を水素生産菌の至適ORPの範囲に厳密に設定するために、常圧発酵槽2にORP検知センサーを設置し、空気を圧入するためのブロワーと電気的に連動させることにより、発酵液のORPが常に至適範囲となるように自動制御することが望ましい。また、空気の圧入は、常圧発酵槽2、加圧発酵槽7或いは発酵液循環径路10の何れを選択してもよいが、生物反応系の圧変動幅を可及的小範囲に止めるために常圧発酵槽に行なう事が好ましい。

【0051】常圧発酵槽2において連続発酵されつつある発酵液は、次いで発酵液引き抜きポンプ8により加圧発酵槽7に連続的に移送される（全体の生物反応系を回分式に運転することも本発明の目的を阻害するものではない）。加圧発酵槽7の容積は特に限定しないが、加圧に要するブロワー17の動力費を節減するために、0.5～1.0日、最大でも1.0日を超えないことが好ましい。加圧発酵槽7は加圧ブロワー17によって加圧発酵槽内7の発酵液全体が少なくとも1.0kg/cm²以上の加圧条件となるように制御されている。加圧ブロワー17を介して常圧発酵槽2と加圧発酵槽7の気相部は連通しており、加圧発酵槽7の加圧操作が順調に行なわれるように配慮されている。

【0052】また、加圧発酵槽7における圧設定を正確に行なうために、加圧発酵液循環ポンプ9の吐出側に調圧弁18を設け、加圧ブロワー17と電気的に連動させることにより至適圧条件を制御するように配慮されている。加圧発酵槽7で連続発酵中の加圧発酵液は循環ポンプ9により循環パイプ10を経由して常圧発酵槽7に連続的に循環される。加圧発酵液の常圧発酵槽7への循環回数は、無限大に循環すれば、理論的には常圧発酵槽2と加圧発酵槽7を含めた全生物反応系を加圧条件とした事と等しくなるが、それでは発酵液循環ポンプ9の動力費が著大となり、本発明の地球環境保全に貢献するという目的を喪失することになる。

【0053】本発明の実証試験の結果から、加圧発酵液の循環回数は1日当たり10～20回程度が適当であり、それ以上の循環回数を与えても加圧発酵の効果に顕著な有意差は認められない。常圧発酵槽2と加圧発酵槽7を含めての全生物反応系に存在する発酵液は、発酵液中で活動する細菌類の所謂マイクロフローを水素生産菌が優占種となり、メタン生成菌の存在を可及的に抑えるために4.0～6.0、好ましくはpH6.0に漸近した値とすることが望ましい。

【0054】図1中には特に記載していないが、常圧発酵槽2、加圧発酵槽7或いは加圧発酵液循環径路10、好ましくは常圧発酵槽2にpH検知センサーを設置し、

これに電氣的に連動せしめた酸注入ポンプにより酸を注入し、水素生産菌が健全に増殖、活動するpH6.0近傍に制御するように配慮されている。次に、全生物反応系で発生した水素富化ガスは常圧発酵槽2から発生する引き抜き管12を通じて水素ガス13として系外に引き抜き、一時的にガスタンク14に貯蔵し、必要に応じてユースポイント15に送られ、エネルギー源として使用される。

【0055】一方、加圧発酵され、発酵液中に炭酸ガスからの生物還元により分離された非結晶性の炭素粒を含む最終発酵液4は発酵液引き抜き管3によって常圧発酵槽2から槽外に取り出され、炭素分離器5に移送される。有機性廃棄物を起源として、加圧発酵により炭酸ガスが炭素と活性酸素（他の有機物に取り込まれる）とに分解される機構とその理論的根拠（推定理論）及び生物還元反応式は前記した通りであるが、加圧発酵により分離された炭素粒は粒径が小さいために、通常の重力に依存する分離方式、分離器では分離することは困難である。従って、本発明では炭素粒を分離するために遠心分離器5を選択したが、その他の分離器を採用しても本発明の目的を妨げるものではない。

【0056】ここで、最終発酵液4を炭素分離器5として採用した遠心分離器に導入し、遠心力によって発酵液4に含まれている未分解の固形物と共に炭素粒6を分離する。一方、加圧水素発酵法からの消化汚泥は常圧発酵槽2の消化汚泥引き抜き管11によって外部に取り出され、通常の汚泥脱水機により脱水されるが、この脱水汚泥に前記の炭素・固形物6を混合し、還元燃焼することにより炭酸ガスの分解により生成された炭素粒と、発酵液4に含まれる固形物中の炭素を炭素粒として回収することができ、理想的な方法であるが、この方法によらなくても本発明の目的を妨げるものではない。炭素分離器5により分離された液側の脱離液16中にはまだ未分解の、例えば低級脂肪酸等のBOD源が残留しているので、通常の排水処理の手段で公共用水域に害を与えない程度に処理され、放流される。

【0057】実施例2

図2に本発明の方法を実施するための工程図の他の例を示す。図1においては、加圧水素発酵法の工程の構成は前段に常圧発酵槽、後段に加圧発酵槽を設置するプロセスとなっている。これに対して、図2の工程は前段加圧発酵槽、後段常圧発酵槽を設置する構成となっている。図1の後段加圧水素発酵法は下水混合汚泥のように

多量の有機性固形物が含まれる有機性廃棄物の処理に適している。

【0058】即ち、前段に発酵日数が3～5日の容積をもつ常圧発酵槽を置き、下水混合汚泥中に野性的に生息している繊維素分解菌或いは高分子の有機性固形物を可溶化する液化細菌を十分に増殖せしめて固形物をアルコール、アミノ酸或いは低級脂肪酸などに高速、高効率に分解、液化し、次の加圧発酵の工程で所謂炭素発酵を円滑に進行せしめて多量の水素ガスと炭素粒を回収することに主眼をおいた加圧水素発酵法である。

【0059】これに対して、実施例2に示した所謂前段加圧水素発酵法は有機性固形物の含有量が少ないか、或いはこれをほとんど含まない有機性廃棄物の処理に適用するプロセスである。このプロセスの処理対象となる廃水は、例えば発酵生産物、医薬品などの製造工程から排出される発酵廃水及び／又はパルプ製造工程から排出されるパルプ蒸解廃水がその代表的なものであるが、この種の廃水は実施例1で示したような有機性固形物の液化段階を必要としない。

【0060】従って、処理対象となる有機性廃棄物、濃厚有機性廃水をいきなり加圧発酵条件下にある発酵槽に投入し、充分に加圧発酵を行なう事により水素生産菌にクリーンエネルギーである水素を大量に生産せしめるほうが有利でなるだけでなく、地球温暖化の元凶である炭酸ガスを生物還元して炭素粒として回収・固定化するのがより合理的である。図2のプロセスは、図1のプロセスとは常圧発酵槽と加圧発酵槽の設置順序が逆になっているが、このプロセスでの加圧発酵条件、条件設定のための手段、方法、操作は実施例1のプロセスのそれと実質的に全く同じであるので、実施例2の工程図に沿っての説明は省略する。

【0061】実施例3

この実験例は、有機性廃棄物として都市下水処理場から発生する下水混合汚泥を加圧水素発酵した処理例である。実験に供した下水汚泥は、某下水処理場の重力沈殿濃縮した最初沈殿池と機械脱水した余剰活性汚泥とを、固形物重量比が自然発生比に近似した2:1となるように混合し、混合汚泥の全固形物濃度がほぼ30g/リットルとなるように水道水を加えて調整し、実験期間中は変質しないように3～5℃の冷暗所に保存した。表1に実験に供した下水混合汚泥の一般的性状、組成を示す。

【0062】

【表1】

表-1 下水混合汚泥の性状^{※1}

分析項目		供試汚泥性状
pH	(-)	6.5~6.8
総固形物(TS)	(g/リットル)	31.8
有機物(VS)	(%)	25.1
有機炭素 ^{※2}	(%)	10.8 (VSの43%)
VS/TS	(%)	78.9
蛋白質	(g/リットル)	11.6
全糖類	(%)	8.49
COD _{Cr}	(%)	44.7
全窒素	(%)	2.81
全りん酸	(%)	2.16
遠心分離 脱離液 ^{※3} mg/リットル	低級脂肪酸	5.700
	COD _{Cr}	8.620
	NH ₃ -N	970
	PO ₄ ³⁻	1.175

^{※1}: 最初沈殿池汚泥: 余剰活性汚泥(機械脱水) = 2:1 (重量比)

^{※2}: TOC計(有機炭素測定器)で測定

^{※3}: 遠心分離の条件・・・3,000G、10分間

【0063】下水混合汚泥は、余剰活性汚泥、その他の有機性固形物が多量に含まれるため、加圧水素発酵は常圧水素発酵+加圧水素発酵の方式を採用した。検証実験では、対照実験と加圧水素発酵の2系列について行ない、プロセスの構成は対照実験、加圧発酵実験とも常圧発酵槽と加圧発酵槽の2槽を設け、それぞれの実験に対応した実験条件を定めた。常圧発酵槽の容積は、実際の水張り容積(有効容積)が4リットル、加圧水素発酵槽の水張り容積(有効容積)が1リットルの円筒型発酵槽をそれぞれ2基ずつ製作して対照実験と加圧水素発酵実験の実験装置を組上げ、これらを28~30℃に水温調整した恒温水槽にセットし、発酵日数が5日の中温発酵実験を行なった。

【0064】下水混合汚泥の発酵槽への注入は、両実験ともタイムシーケンサーと連動させたベリスタポンプにより2.4時間注入、2.4時間休止のサイクルで行ない、1日当たりの混合汚泥の注入量は5リットルとした。常圧発酵槽から加圧発酵槽への発酵液の循環は2基のベリスタポンプにより連続的に行ない、循環量は20リットル/日となるように調整した。また、加圧発酵槽の加圧は循環径路に取り付けた電動式調圧弁と連動しているブロワーにより正確に行なった。

【0065】発酵槽からの発生ガスは、一旦ガスタンク

に貯留して1日当たりの発生量を計量し、その後でアルカリ液に炭酸ガスを吸収せしめて炭酸ガス量を求めた。液状サンプルの有機性炭素はTOC計及び燃焼法により液状サンプルをガス化してアルカリ液に炭酸ガスを吸収させ、炭酸ガス量から計算上求めて有機性炭素量をクロスチェックした。

【0066】対照(実質的にメタン発酵)の実験条件

* pH 6.6~6.8 (人為的に調整せず)
* ORP -370mV
* 圧条件 全槽とも常圧(発酵槽の水深による圧力のみ)

加圧水素発酵法の実験条件

* pH 6.0近傍(人為的に調整)
* ORP -150mV(人為的に調整)
* 圧条件 常圧発酵槽・・・常圧(水深による圧力のみ)

加圧発酵槽・・・1.5kg/cm²(人為的に調整)
以上の実験装置、実験条件における検証実験は、運転が定常状態に達してから6カ月間継続し、その中間過程での1カ月間の処理成績(平均値)を表2に示した。

【0067】

【表2】

表-2 加圧水素発酵の実験結果

実験 分析項目	実験の種類		
	供試汚泥	対照実験 実質的にメタン発酵	加圧水素発酵 (圧力= 1.5kg/cm ²)
CH ₄ (ml/日) * ¹	—	2.050	0~10
CO ₂ (ml/日)	—	1.800* ²	550* ³
H ₂ (ml/日)	—	0~	5.120
COD _{cr} (g/l)	44.7	27.7	7.90
VS (g/l)	25.1	16.3	17.8
有機炭素 (g/l)	(Co) 10.8	6.52	9.37
低級脂肪酸 (mg/l) (遠心分離液)	5.700	10.030	6.130

*¹ : それぞれのガス成分の分析は通常ガス分析法に従った。炭酸ガスに関してはアルカリ液吸収法を併用し、クロスチェックした。

*² : 発生ガス量は、30℃、1気圧のときの発生量である。

*³ : 発生ガス中の炭素量は炭酸ガス、メタンの発生量から計算上求めた。

【0068】検証実験によって得られた結果を要約すると次の通りである。

(1) 表2の実験結果からも容易に理解できるように、下水の混合汚泥をpH及びORPを人為的に調整せず、単にほぼ常圧の条件で嫌気性発酵すると水素発酵は全く進行せず、発酵日数5日程度ではメタン発酵が確実に水素発酵に優先する。

【0069】(2) さらに、この程度の発酵日数では発酵槽にかかる有機物負荷が大きいために高分子有機物の可溶化は進むが有機物の分解率は低く、発酵液中に主として低級脂肪酸として蓄積される。また、メタン発酵は水素発酵に優先するが酸発酵優先型のメタン発酵であり、発生ガスの絶対値が少ないだけでなく、前記したように発酵液中には高濃度に酢酸、プロピオン酸、酪酸などの低級脂肪酸が含まれる。

【0070】(3) 図3に示してあるように、下水混合汚泥の有機性炭素は発生ガス(CO₂+CH₄)によって反応系外に持ち出される量は僅かに20%程度に過ぎず、その約60%は低級脂肪酸中の有機性炭素として発

酵液に残留し、この有機性炭素は次の工程で生物酸化及び/又は生物還元により炭酸ガスとして大気中に放出され、地球温暖化防止に対して負の影響を与える。

【0071】(4) これに対して、下水混合汚泥を常圧発酵槽、加圧発酵槽とともに-150mVの微嫌気条件、発酵液のpHを6.0の条件に調整すると共に加圧発酵槽を1.5kg/cm²の加圧条件下で発酵させると、メタン発酵は明らかに抑制され、水素発酵が確実に優先して進行する。

【0072】(5) 図4に加圧水素発酵法にける有機性炭素の収支を示したが、この図からも明らかなように発酵槽に投入された有機性炭素のうち発生ガス(主としてCO₂による持ち出し量、CH₄による持ち出し量は無視できる)による反応系外への持ち出し量は僅かに3%程度であり、有機性炭素のほとんどは発酵液中に炭酸ガスから分離した炭素として移行する。

【0073】表2中の加圧水素発酵の有機性炭素9.37gは炭酸ガスから分離された炭素と発酵液中に含まれる有機性炭素の合計量であり、このことは対照実験の有機性炭素6.52gの値からも容易に推定できる。分析上、炭酸ガス由来の炭素と発酵液由来の有機性炭素の計り分けは實際上困難であるため、加圧水素発酵の残留有機物(VS値)をCOD_{cr}値から類推したが、残留有機物の有機性炭素量は約3.4g(36%)、炭酸ガス由来の炭素量は5.97g(64%)であろうと考えられる。

【0074】

【発明の効果】本発明は、詳述したように、従来技術とは全く異なる視点、思想からの発想による革新的な発明であり、次のような作用効果を有する。

(1) 有機性廃棄物を嫌気的条件下で処理するに当たり、有機性廃棄物例えば下水混合汚泥を発酵槽内において 1.5 kg/cm^2 の加圧条件、ORP-150mV、pH6.0の条件に人為的に調整し、水素生産菌の増殖、活動を助長することにより、地球温暖化を加速するメタンガスと炭酸ガスを大量に発生するメタン発酵を確実に抑制し、クリーンエネルギーを大量に生産する水素発酵を進行させることができる。

【0075】(2) また、有機性廃棄物を前記の3条件に調整し、水素発酵を優先させることにより、従来のメタン発酵において有機物の還元分解によって生成される炭酸ガスを遊離の炭素として反応系外に取り出すことが

できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の加圧水素発酵法の一例を示す工程図。

【図2】本発明の加圧水素発酵法の他の例を示す工程図。

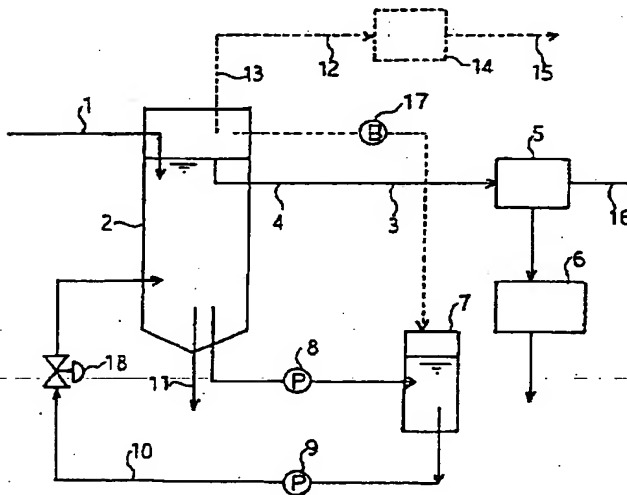
【図3】対照実験における炭素収支を示す系統図。

【図4】加圧水素発酵法における炭素収支を示す系統図。

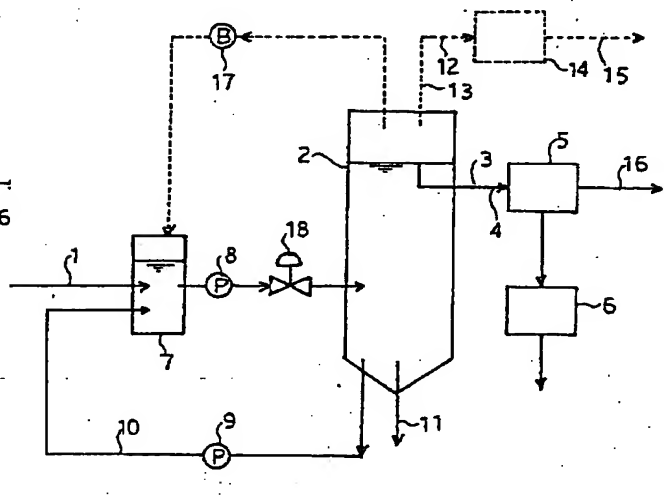
【符号の説明】

1：有機性廃棄物、2：常圧発酵槽、3：発酵液引き抜き管、4：最終発酵液、5：炭素分離器、6：炭素固形物、7：加圧発酵槽、8：引き抜きポンプ、9：循環ポンプ、10：循環パイプ、11：消化汚泥引き抜き管、12：発生ガス引き抜き管、13：水素ガス、14：ガスタンク、15：ユースポイント、16：脱離液、17：加圧ブロー、18：調圧弁

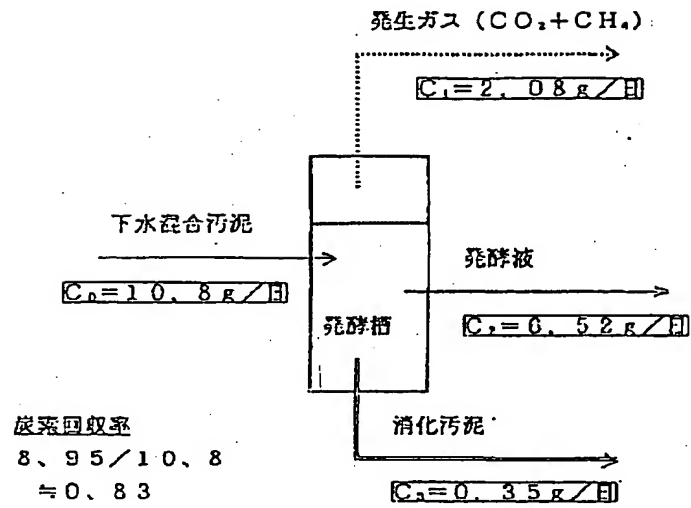
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

